

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-191983

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

C30B 1/02  
C30B 29/30  
C30B 30/02

(21)Application number : 04-347045

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 25.12.1992

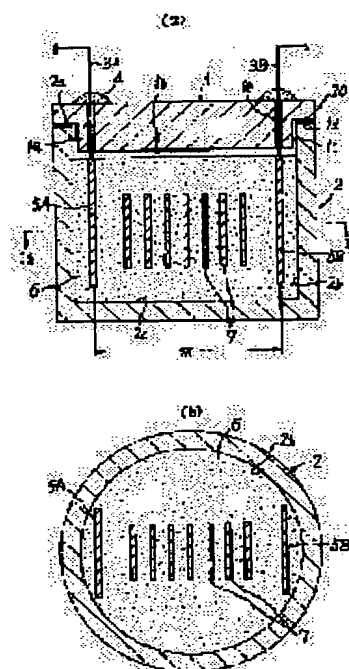
(72)Inventor : OUCHI RYUICHI  
IMAEDA MINORU

## (54) PRODUCTION OF OXIDE SINGLE CRYSTAL AND APPARATUS THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable reduction of the heat treatment time and mass-production of an oxide single crystal having a desired composition in a short time, in VTE treatment of a material composed of an oxide single crystal.

CONSTITUTION: A material 7 composed of a single crystal of an oxide such as lithium niobate or lithium tantalate and a powder 6 of the oxide but having a prescribed composition different from that of the single crystal are accommodated in a tank 20. The inside of the tank 20 is heat-treated and a voltage is applied to the material 7. Thereby, the composition of the single crystal is changed and the single crystal is allowed to form a single domain. Preferably, the material 7 is buried in the powder 6.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2818344

[Date of registration] 21.08.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

21.08.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-191983

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B	1/02			
	29/30	B 8216-4G		
		A 8216-4G		
	30/02	8216-4G		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-347045

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長橋区須田町2番56号

(72)発明者 大内 龍一

愛知県名古屋市中川区高畑4丁目194番地

市宮新高畑荘2棟201号

(72)発明者 今枝 美能留

愛知県名古屋市中区栄5丁目10番23号

メゾン翠山1102号

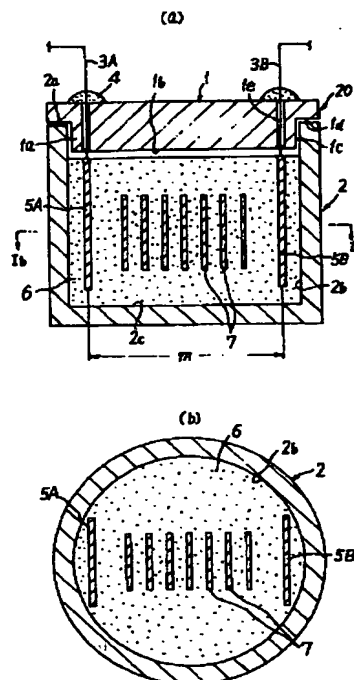
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 酸化物単結晶の製造方法及びその装置

(57)【要約】

【目的】 酸化物の単結晶からなる材料をVTE処理するのに際し、熱処理時間を短縮できるようにし、所望の組成を有する酸化物単結晶を短時間で量産できるようにすることである。

【構成】 ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム等の酸化物の単結晶からなる材料7と、この単結晶の組成と異なる所定組成を有する上記酸化物の粉末6とを容器20内に收容する。容器20内を熱処理すると共に材料7に電圧を印加する。これにより単結晶の組成を変化させるのと共に単結晶に単分域ドメインを形成させる。好ましくは、粉末6中に材料7を埋設する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物の単結晶からなる材料と、この単結晶の組成と異なる所定組成を有する酸化物の粉末とを容器内に収容し、この容器内を熱処理するのと共に前記材料および前記粉末に電圧を印加し、これにより前記単結晶の組成を変化させるのと共に前記単結晶に単分域ドメインを形成させることを特徴とする、酸化物単結晶の製造方法。

【請求項2】 前記粉末中に前記材料が埋設されていることを特徴とする、請求項1記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項3】 前記熱処理温度が前記単結晶の熔融温度未満である、請求項1又は2記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項4】 前記熱処理温度が前記単結晶のキュリー温度を超えているときに前記材料に電圧を印加することを特徴とする、請求項3記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項5】 前記粉末内に一对の板状電極が埋設されており、これら一对の板状電極の間に前記材料が位置しており、前記電圧の大きさ(V)を前記一对の板状電極の間隔(cm)で除した値が1 V/cm以上である、請求項2記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項6】 酸化物の単結晶の組成を変化させるのと共に前記単結晶に単分域ドメインを形成させるための、酸化物単結晶の製造装置であって、容器；この容器内に収容された、前記単結晶の組成と異なる所定組成を有する酸化物の粉末；この粉末中に埋設された一对の板状電極；前記粉末中に埋設され、前記一对の板状電極の間に位置する、前記単結晶からなる材料；及び前記一对の板状電極に電力を供給する部材を備えた、酸化物単結晶の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ニオブ酸リチウム単結晶等の酸化物単結晶を製造する方法及びその装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ニオブ酸リチウムは、重要な単結晶酸化物材料であり、通常は  $\text{LiNbO}_3$  と表記される。現在、ほとんどすべての商業的に入手可能なニオブ酸リチウム単結晶は、いわゆるチョクラスキー (Czochralski) 法で製造されている。この方法では、いわゆるコングルエント組成 ( $\text{Li}$ が48.6mol %) 近辺では単結晶を引き上げることができる。しかし、コングルエント組成から外れた組成の単結晶を引き上げるとは、クラック等の問題から、現状では不可能である。

【0003】ニオブ酸リチウムは、特に光学材料として多用されている。しかし、上記の製造上の制約から、コングルエント組成のニオブ酸リチウムについては光学的

特性についてかなり研究が進んでいるが、コングルエント組成を外れた組成のものについては、光学的研究が進んでいない。このため、コングルエント組成を外れたニオブ酸リチウムを量産し、光学的デバイスとして利用することが期待されている。

【0004】コングルエント組成を外れたニオブ酸リチウムの製造法として、現在、VTE (Vapor Transport Equilibration) 法が知られている。この方法について簡単に述べる。まず、チョクラスキー法によって柱状のニオブ酸リチウム単結晶を引き上げる。この単結晶はコングルエント組成を有している。次いでこの単結晶を焼鈍し、1175℃で電圧をかけて単分域化処理し、次いでこの柱状物を切断して薄板を得る。一方、所望組成、例えば  $\text{Li}_2\text{O}$  が50mol%のニオブ酸リチウムからなる粉末を用意し、上記の薄板と粉末とを密閉容器内に封入する。充分な高温で充分長時間に亘って密閉容器内を熱処理すると、気相での輸送と固相拡散とによって、上記薄板における組成と上記粉末における組成とが平衡状態に達する。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】コングルエント組成のニオブ酸リチウムは、1146℃のキュリー温度を有する。そして、単分域化処理を単結晶に施しても、この単結晶のキュリー温度を超える温度で熱処理すると、単結晶のドメインが再び多分域状態に戻る。このため、熱処理温度は、単結晶のキュリー温度を超えないようにしなければならない。

【0006】 $\text{Li}_2\text{O}$ が50mol%である組成では、単結晶のキュリー温度が1190℃である。そして、上記粉末として  $\text{Li}_2\text{O}$  が50mol%である組成のニオブ酸リチウムを用いる場合は、単結晶のキュリー温度が1146℃から1190℃へと向って上昇する。このため、従来は、1100℃程度で熱処理をしていたが、単結晶のキュリー温度が1190℃に達するまでに500時間程度かかっていた。

【0007】一方、 $\text{Li}_2\text{O}$ が47.2mol%である組成では、単結晶のキュリー温度が1090℃である。そして、上記粉末として  $\text{Li}_2\text{O}$  が47.2mol%である組成のニオブ酸リチウムを用いる場合は、単結晶のキュリー温度が1146℃から1090℃へと向って下降する。このため、従来は、1050℃程度で加熱処理をしていたが、単結晶のキュリー温度が1090℃に達するまでに800時間程度かかっていた。

【0008】しかも上記の例において、薄板の厚さは0.5mm程度であり、これをもっと厚くすると、系内が平衡状態に達するまでに一層膨大な時間が必要になる。このように、コングルエント組成を外れた組成のニオブ酸リチウムを合成するには、極めて膨大な時間と熱量とが必要であるため、製造コストが高く、本格的な研究や商業化の妨げになっていた。

【0009】本発明の課題は、酸化物の単結晶からなる材料をVTE処理するのに際し、熱処理時間を短縮でき

るようにし、所望の組成を有する酸化物単結晶を短時間で量産できるようにすることである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸化物の単結晶からなる材料と、この単結晶の組成と異なる所定組成を有する酸化物粉末とを容器内に収容し、この容器内を熱処理するのと共に前記材料および前記粉末に電圧を印加し、これにより前記単結晶の組成を変化させるのと共に前記単結晶に単分域ドメインを形成させることを特徴とする、酸化物単結晶の製造方法に係るものである。

【0011】また、本発明は、酸化物の単結晶の組成を変化させるのと共に前記単結晶に単分域ドメインを形成させるための、酸化物単結晶の製造装置であって、容器；この容器内に収容された、前記単結晶の組成と異なる所定組成を有する酸化物の粉末；この粉末中に埋設された一対の板状電極；前記粉末中に埋設され、前記一対の板状電極の間に位置する、前記単結晶からなる材料；及び前記一対の板状電極に電力を供給する部材を備えた、酸化物単結晶の製造装置に係るものである。

【0012】上記の酸化物としては、各種の複合酸化物を例示できる。こうした複合酸化物としては、例えば、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ などを例示できる。

#### 【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例について述べる。以下の実施例においては、主として、本発明をニオブ酸リチウム単結晶の製造に対して適用した例について述べる。まず、リチウム化合物とニオブ化合物とを混合し、例えば950℃で仮焼し、1050℃で焼成する。この焼成物を用い、チョクラルスキー法によって1250℃で引き上げ、コングルエント組成の柱状物を引き上げる。次いで、この柱状物を1170℃でアニールして結晶中の歪みを除く。次いで、この柱状物を切断し、所定厚さの薄板を得る。

【0014】次いで、コングルエント組成と異なる所定組成を有するニオブ酸リチウム粉末と上記薄板とを容器に収容し、この容器内を熱処理することによって、薄板を構成するニオブ酸リチウム単結晶の組成を変化させる。図1(a)、(b)は、このVTE処理に適した熱処理装置を概略的に示す断面図である。

【0015】容器20は、本体2と蓋1とから構成されている。本体2の上側開口に蓋1が被せられている。本体2の外形は略円筒状であり、本体2の上端面2aに、蓋1の縁部1dが載置されている。蓋1の縁部1dの内側に段差部1aが形成されており、段差部1aが、容器2の内側空間内に突き出ている。段差部1aの平面形状は略円形であり、段差部1aの周囲に側周面1cが設けられている。

【0016】上端面2a及び縁部1dは共に精度良く研磨加工し、かつ互いの平行度を上げるようにした。これにより、内側空間内の気密性が上がり、揮発性成分が容器20の外に逃げないようになった。この結果、容器20内でリチウムが気相で平衡状態を保ち易くなった。また、段差

部1aを内側空間内へと突出させたことにより、側周面1cと内側壁面2bとの間隔が小さくなった。この結果、リチウム成分が、一層本体2と蓋1とのすり合わせ部分から逃げにくくなった。

【0017】本体2内に所定組成のニオブ酸リチウム粉末6が収容される。この粉末6中に一対の平板状電極5A、5Bが埋設され、平板状電極5Aと5Bとは互いにほぼ平行であり、かつ底面2cに対して垂直である。各平板状電極5A、5Bの上端にそれぞれリード線3A、3Bが接続され、各リード線3A、3Bは、蓋1の貫通孔1eにそれぞれ挿通され、容器20の外へと引き出されている。リード線3A、3Bは、図示しない電源に接続されている。リード線3A、3Bの引出口の周囲は、アルミナセメント4で封止する。

【0018】コングルエント組成のニオブ酸リチウム単結晶からなる薄板7が所定枚数、粉末6中に埋設されている。各薄板7は、一対の平板状電極5Aと5Bとの間に、これらに平行となるように配置されている。

【0019】好ましくは図1に示したような装置を用い、容器20内を熱処理するのと共に薄板7に電圧を印加し、これにより上記単結晶の組成を変化させると共に単結晶に単分域ドメインを形成させる。こうした方法について、ニオブ酸リチウム単結晶を例にとりつつ、更に説明する。

【0020】図2に示す従来の熱処理スケジュール11においては、1100℃の温度で熱処理を続ける。この場合にも、薄板7のキュリー温度 $T_c$ は、例えば1146℃から1190℃へと向って、時間が経つにつれて上昇していく。しかし、この方法では、キュリー温度が1190℃に達するまでに長時間かかる。例えば、薄板の厚さが0.5mmの場合には、500時間程度が必要である。

【0021】次に、 $\text{Li}_2\text{O}$ が47.2mol%であるニオブ酸リチウム単結晶を製造する場合は、図3に示す従来の熱処理スケジュール12においては、例えば1070℃で熱処理していた。薄板7の単結晶のキュリー温度 $T_c$ が1090℃に達するまでには、800時間程度の熱処理が必要であった（薄板の厚さが0.5mmの場合）。

【0022】これに対し、本発明によれば、極めて短い熱処理時間で、コングルエント組成以外のニオブ酸リチウム単結晶を製造できる。例えば、コングルエント組成のニオブ酸リチウム単結晶からなる薄板7を1175℃で加熱し、一対の平板状電極5A、5Bに電圧を加えると、54時間以内に、単結晶の組成が、 $\text{Li}_2\text{O}$ が50mol%となることが解った。しかも、薄板の厚さが3mmの場合にも、こうした結果が得られた。このようにVTE処理を促進できるのは、コングルエント組成に対応するキュリー温度（1146℃）以上の温度で、熱処理を行えるからである。

【0023】しかも、本発明では、上記の熱処理と同時に、薄板7に電圧をかけることにより、これを構成する

単結晶に単分域ドメインを形成することができる。逆に言うと、熱処理温度が単結晶のキュリー温度を超えてしまっても、このときに電圧がかかっているならば、多分域ドメインは生じない。

【0024】このように、本発明は、従来のVTE処理と単結晶ドメインの単分域化とを同時に行うという点で、画期的な方法を提供するものである。これにより、VTE法によるニオブ酸リチウムの熱処理時間が著しく短縮され、その生産量が著しく増大し、生産コストが大きく下がった。しかも、単結晶のドメインが多分域化することもなかった。更に、従来必要であった単分域化処理工程が、本発明によって、不要になった。

【0025】また、例えば、コングルエント組成のニオブ酸リチウム単結晶からなる薄板7を1175℃で加熱し、一対の平板状電極5A、5Bに電圧を加えると、36時間以内に、単結晶の組成が、 $\text{Li}_2\text{O}$ が47.2mol%となることが解った。

【0026】単結晶の熱処理温度は、単結晶の熔融温度未満としなければならず、この熱処理温度と熔融温度との差を10℃以上とすることが好ましい。一対の板状電極を酸化物の粉末内に埋設し、一対の板状電極の間に薄板等の材料を埋設した場合には、電圧の大きさ(V)を一対の板状電極の間隔(cm)で除した値を1V/cm以上とすると、材料の単分域化処理を確実にできる。

【0027】(実験1)以下、更に具体的な実験結果について述べる。図1に示した熱処理装置を用い、コングルエント組成のニオブ酸リチウム単結晶をVTE処理した。 $\text{Li}_2\text{O}$ が48.6mol%であるニオブ酸リチウム単結晶からなる直径3インチの円柱状物をチョクラルスキー炉から引き上げ、長さ100mmの円柱状物を得た。これを焼鈍処理し、内周刃で切断し、所定厚さの薄板を得た。

【0028】この薄板について、Z面を光学研磨処理し、縦20mm、横10mmの長方形の試料を得た。平板状電極5A、5Bの材質は、厚さ1mmの白金とした。1050℃で焼成した焼結体を粒径250 $\mu\text{m}$ 以下に解砕後、密閉容器内で1225℃で24時間熱処理した後、粒径250 $\mu\text{m}$ 以下に解砕して得た、 $\text{Li}_2\text{O}$ が50mol%であるニオブ酸リチウムの粉末を、粉末6として用いた。容器20内の粉末6を圧縮成形して粉末6の高さを30mmに揃え、試料7間の隙間を埋め、焦電によるクラック発生を防止した。

【0029】そして、平板状電極5A、5Bに直径0.5

mmの白金リード線3A、3Bを接続し、蓋1と白金リード線3A、3Bとの隙間をアルミナセメント4で封止した。

【0030】このようにして、表1に示す実験番号1～11の各条件で処理を行った。ただし、薄板7の厚さや熱処理条件は、表1に示すように変更した。そして、熱処理後の単結晶のキュリー温度を測定し、単分域判定を実施した。

【0031】実験番号1～11における熱処理条件等について、図4を参照しつつ更に説明する。ただし、図4において、グラフ13は熱処理スケジュールを示し、グラフ14は印加電圧のスケジュールを示す。

【0032】容器20を電気炉内に入れ、100℃/時間の速度で昇温させ、時刻 $t_1$ で所望の熱処理温度 $T_1$ に到達させた。この $T_1$ は、表1に示す熱処理温度である。ただし、実験番号1～3では、2段階の熱処理を行った。各熱処理温度で6時間保持した後、電圧の値を徐々に上昇させ、6時間かけて所望の電圧を印加した。

【0033】そして、表1に示す熱処理温度及び時間で、熱処理を行う。即ち、図4に示す $t_3 - t_1$ が、表1に示す「熱処理時間」である。この間に、実験番号1、2、3、4、5、7、8、10では、時刻 $t_2$ で $T_c$ が1190℃に達していた。上記の熱処理が終了した後、50℃/時間の降温速度で室温まで冷却した。室温になったときの時刻を $t_4$ とする。そして、室温になってから3時間かけて印加電圧を0Vにした。

【0034】印加電圧の大きさは、一対の平板状電極5Aと5Bとの間に介在する粉末1cm当たり、1Vとした。ただし、平板状電極5Aと5Bとの間隔とは、図1(a)に示す $m$ である。

【0035】上記の印加電圧の大きさが1V/cm未満であると、薄板7をそのキュリー温度以上に加熱しても、単結晶のドメインがすべて揃わない。

【0036】また、表1に示す実験番号12、13では、従来の図2に示す熱処理スケジュールで、従来のVTE装置によってVTE処理を行った。単結晶のキュリー温度 $T_c$ は、DTA装置を用いて測定した。また、単結晶のドメインが単分域化していた場合には、「単分域判定」の項目を「○」と表示した。

【0037】

【表1】

番号	薄板7の厚さ(mm)	熱処理条件	熱処理後のキュリー温度 $T_c$ (°C)	単分域判定	熱処理時間(時間)
1	1	1175°Cで10時間及び1190°Cで20時間	1190	○	30
2	2	同上	1190	○	30
3	3	同上	1190	○	30
4	2	1175°Cで54時間	1190	○	54
5	3	1175°Cで54時間	1190	○	54
6	4	1175°Cで60時間	1180	○	60
7	1	1160°Cで60時間	1190	○	60
8	2	1160°Cで60時間	1190	○	60
9	3	1160°Cで60時間	1180	○	60
10	2	1150°Cで100時間	1190	○	100
11	3	1150°Cで100時間	1180	○	100
12	1	1100°Cで500時間	1190	○	500
13	1	1100°Cで450時間	1180	○	450

20

【0038】また、ニオブ酸リチウムの相図を、図5に概略的に示す。この相図から解るように、 $\text{Li}_2\text{O}$ の割合とキュリー温度 $T_c$ 及び溶融温度の間には、表2に示す関係がある。

【0039】

【表2】

$\text{Li}_2\text{O}$ の割合 (mol %)	47.2	48.6	50.0
キュリー温度 $T_c$ (°C)	1090	1146	1190
溶融温度 (°C)	1230	1252	1200

【0040】実験番号1～11と12、13とを比較すれば解るように、本発明に従うことにより、1190°C又は1180°Cのキュリー温度を有するニオブ酸リチウム単結晶を、従来よりも極めて短時間で製造することができる。これは、VTE反応が、基本的に温度によって律速されているからである。しかも、単結晶のドメインも良好に単分域化されていた。

【0041】また、実験番号1～11においても、熱処理温度が高い場合の方が、一層短時間でキュリー温度が1190°Cに達している。更に詳しく述べると、1150°C、1160°C、1175°Cで熱処理すると、熱処理の当初には熱処理温度の方がキュリー温度よりも高いが、やがてキュリー温度が熱処理温度を上回り、1190°Cに達する。このため、熱処理温度の方がキュリー温度よりも高い間に、所定の電圧を印加し、単分域化処理を行っていなければならない。キュリー温度が熱処理温度を超えると、電圧を印加するのを止めても、単分域ドメインは維持される。

【0042】コングルエント組成では、溶融温度が125

2°Cであり、少なくともこの時点では、1150～1250°Cで熱処理を行う方がVTE反応を促進でき、かつこの範囲で温度が高い方がよい。ただし、 $\text{Li}_2\text{O}$ が50mol%になると、溶融温度が1200°Cにまで低下するので、この時点では熱処理温度を1190～1150°Cで行うのがよい。

【0043】なお、同一の熱処理条件でも、薄板7の厚さが3mm又は4mmになると、熱処理時間が若干長くなり、また熱処理後のキュリー温度は1180°Cになった。更に、薄板7の厚さが5mmを超えると、内部まで組成が均一化しにくいことが判明した。

30

【0044】(実験2)実験1と全く同様にして、表3に示す実験番号21～31を実施した。各例について、薄板7の厚さ、熱処理条件、熱処理後のキュリー温度、単分域判定、熱処理時間を表3に示す。ただし、実験1とは異なり、粉末としては、 $\text{Li}_2\text{O}$ が47.2mol%であるニオブ酸リチウムの粉末を用いた。本実験における熱処理条件等について、図6を参照しつつ更に説明する。ただし、図6において、グラフ15は熱処理スケジュールを示し、グラフ16は印加電圧のスケジュールを示す。

【0045】容器20を電気炉内に入れ、100°C/時間の速度で昇温させ、時刻 $t_1$ で所望の熱処理温度 $T_2$ に到達させた。この $T_2$ は、表3に示す熱処理温度である。各熱処理温度で6時間保持した後、電圧の値を徐々に上昇させ6時間かけて所望の電圧を印加した。

【0046】そして、表3に示す熱処理温度及び時間で、熱処理を行う。即ち、図6に示す $t_3 - t_1$ が、表3に示す「熱処理時間」である。上記の熱処理が終了した後、50°C/時間の降温速度で室温まで冷却した。室温になったときの時刻を $t_4$ とする。そして、室温になったから3時間かけて印加電圧を0Vにした。また、表3

50

に示す実験番号 32, 33 では、従来の図3に示す熱処理スケジュールで、従来のVTE装置によってVTE処理を行った。

【0047】

【表3】

番号	薄板7の 厚さ(mm)	熱処理条件	熱処理後のキュ ー温度 T <sub>c</sub> (°C)	単分域 判定	熱処理 時間 (時間)
21	1	1175°Cで36時間	1090	○	36
22	2	同 上	1090	○	36
23	3	同 上	1090	○	36
24	4	1175°Cで36時間	1110	○	36
25	1	1160°Cで60時間	1090	○	60
26	2	同 上	1090	○	60
27	3	同 上	1100	○	60
28	2	1150°Cで 100時間	1090	○	100
29	3	同 上	1100	○	100
30	3	1190°Cで20時間	1090	○	20
31	4	1190°Cで40時間	1110	○	40
32	1	1050°Cで 800時間	1090	○	800
33	1	1050°Cで 720時間	1100	○	720

【0048】上記の結果から解るように、本発明により、単結晶を短時間でVTE処理することができる。また、本発明の範囲内においても、熱処理温度が高い場合の方が、一層短時間でキュリー温度が1190℃に達している。また、熱処理温度T<sub>2</sub>が1146℃を超えていると、電圧を印加し続けて単分域ドメインを維持する必要がある。

【0049】Li<sub>2</sub>Oが47.2mol%のときには、単結晶の溶融温度が1230℃になるので、1220℃以下の熱処理温度で熱処理を行うことができる。また、本実験におけるように、Li<sub>2</sub>Oが47.2mol%の組成のものを得るには、そのキュリー温度である1090℃以下、例えば1050℃で従来は熱処理していた。そして、VTE処理はほぼ温度によって律速されるので、従来は、実験番号32に示すように大変な長時間がかかっていた。この点で、本発明による効果は更に大きい。

【0050】なお、上記と同様にして、Li<sub>2</sub>Oが47.6mol

%、48.0mol%、49.0mol%、49.4mol%、49.8mol%である組成のニオブ酸リチウム粉末6を用い、本発明に従って各組成の単結晶を製造した。そして、各組成の単結晶を量産できることを確認した。

【0051】(実験3) タンタル酸リチウム単結晶を、本発明に従って製造した。この製造プロセスは、実験1に従った。ただし、薄板7の材質は、コングルエント組成(Li<sub>2</sub>Oが48.3mol%)のタンタル酸リチウム単結晶とした。粉末6として、Li<sub>2</sub>Oが50.0mol%のタンタル酸リチウム粉末を用いた。熱処理温度は1480℃とし、印加電圧を2V/cmとし、単結晶のZ軸方向に電圧を印加した。この結果、30時間後にキュリー温度が646℃に達した。なお、表4に、Li<sub>2</sub>Oの割合と、単結晶の溶融温度及びキュリー温度との関係を示す。

【0052】

【表4】

Li <sub>2</sub> Oの割合 (mol %)	溶融温度 (°C)	キュリー温度 (°C)
48.3	1562	605
50.0	1558	646
47.0	1555	574

【0053】また、図7に、タンタル酸リチウムの相図を示す。この相図においては、横軸にタンタルの方のモル%を示してある。タンタル酸リチウム単結晶のキュリー温度T<sub>c</sub>は、その溶融温度にくらべると、相当低い。

【0054】なお、タンタル酸リチウムの場合、溶融

温度 ~ 溶融温度-100℃の範囲で熱処理を行うと、VTE処理を促進する効果大きい。そして、タンタル酸リチウム単結晶の場合は、キュリー温度が溶融温度にくらべて極めて低いので、従来は、ドメインの多分域化を伴わずにVTE処理を施して組成を変更することは、



ほぼ不可能であった。

【0055】(実験4) タンタル酸リチウム単結晶を、本発明に従って製造した。この製造プロセスは、実験1に従った。ただし、薄板7の材質は、コングルエント組成のタンタル酸リチウム単結晶とした。粉末6として、 $\text{Li}_2\text{O}$ が47.0mol%のタンタル酸リチウム粉末を用いた。熱処理温度は1480℃とし、印加電圧を2V/cmとし、単結晶のZ軸方向に電圧を印加した。この結果、30時間後にキュリー温度が574℃に達した。

【0056】上記の実験1~4によって製造した試料を基板として用い、この基板に光導波路を形成してみたところ、光の伝播損失が少なく、かつそのバラツキの小さい、好適な光導波路基板が得られた。また、試料のサイズについては特に制限はなく、例えば直径1~4インチのウェハーを処理できるし、一度に数枚処理することができる。

【0057】なお、本発明においては、例えば図8に示すような装置によって、VTE処理と単分域化処理とを同時に進行させることが可能である。ただし、図8に示す各構成部分のうち、図1に示す各構成部分と同じものについては、同一の符号を付した。

【0058】そして、図8に示す熱処理装置においては、各薄板7は、底面2c及び段差部1aの表面1bに対して、ほぼ垂直となるように埋設されている。リード線3Aに平板状電極5Cが接続され、リード線3Bに平板状電極5Dが接続されている。平板状電極5C、5Dは、いずれも底面2cや表面1bに対してほぼ平行に埋設されている。

【0059】ニオブ酸リチウム単結晶を単分域化するには、Z軸方向に向かって電圧を印加する必要がある。このため平板状電極5A、5Bと薄板7との位置関係が図1に示す状態の場合は、Z板を処理し易い。一方光導波路用途に好適な、主面と垂直にX軸が現れたX板を単分域化処理する場合は、薄板7内にZ軸が存在する。従って、図8に示すように薄板7を平板状電極5C、5Dに対して垂直に配置し、かつ薄板7におけるZ軸が電圧印加方向とほぼ一致するように配置する。Y板についても、これと同様に薄板7及び平板状電極5C、5Dを配置することが好ましい。

【0060】なお、表面弾性波(SAW)基板用に好適な128°Y板においては、薄板7の主面と垂直に128°

Y軸が現れる。従って、図1に示すように薄板7を設置しても、電圧の大きさのうちかなりの部分がZ軸方向に印加され、若干はY軸方向に印加される。従って、Z板を単分域化処理するのにくらべて少し大きな電圧を印加し、Z軸方向への印加電圧の目減りを補償すれば、問題なく単分域化処理を行える。

【0061】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明によれば、VTE法による酸化物単結晶の熱処理時間が著しく短縮される。従って、目的とする組成の酸化物単結晶を量産することができるようになる。しかも、熱処理と共に材料に電圧を印加するので、単結晶のドメインが多分域化することもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、容器20内で薄板7をVTE処理している状態を示す断面図、(b)は、(a)のIb-Ib線断面図である。

【図2】従来の熱処理スケジュールを示すグラフである。

【図3】従来の熱処理スケジュールを示すグラフである。

【図4】本発明の実施例に係る熱処理スケジュール及び電圧印加スケジュールを示すグラフである。

【図5】ニオブ酸リチウムの相図である。

【図6】本発明の実施例に係る熱処理スケジュール及び電圧印加スケジュールを示すグラフである。

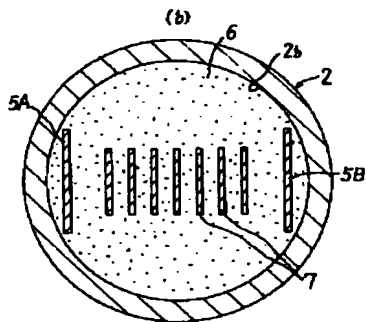
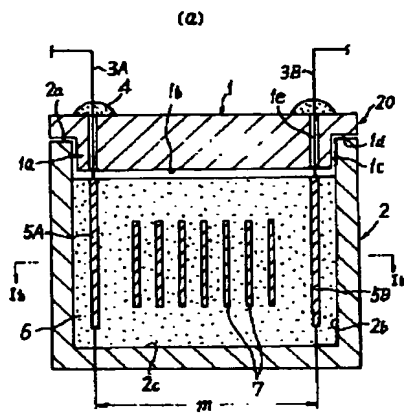
【図7】タンタル酸リチウムの相図である。

【図8】容器20内で薄板7をVTE処理している状態を示す断面図である。

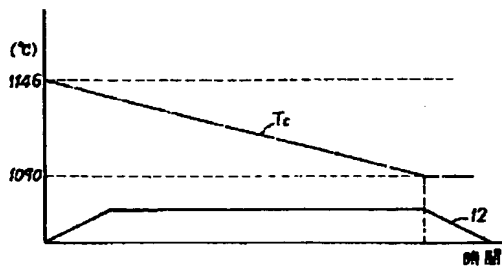
【符号の説明】

- 1 蓋
- 2 本体
- 3A, 3B 電力供給用のリード線
- 5A, 5B, 5C, 5D 一對の平板状電極
- 6 所定組成を有する酸化物の粉末
- 7 酸化物の単結晶からなる薄板
- 11, 12, 13, 15 熱処理スケジュール
- 14, 16 電圧印加スケジュール
- 20 容器
- Tc キュリー温度
- T1, T2 熱処理温度

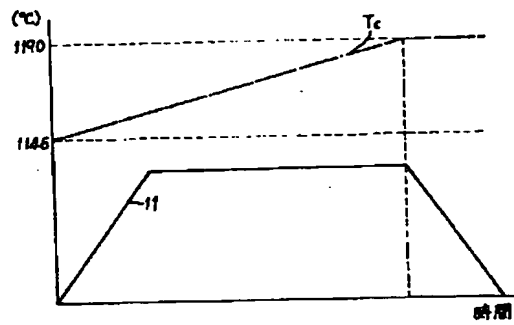
【図1】



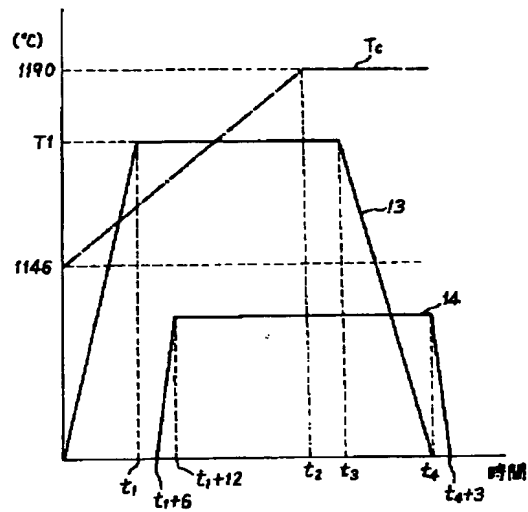
【図3】



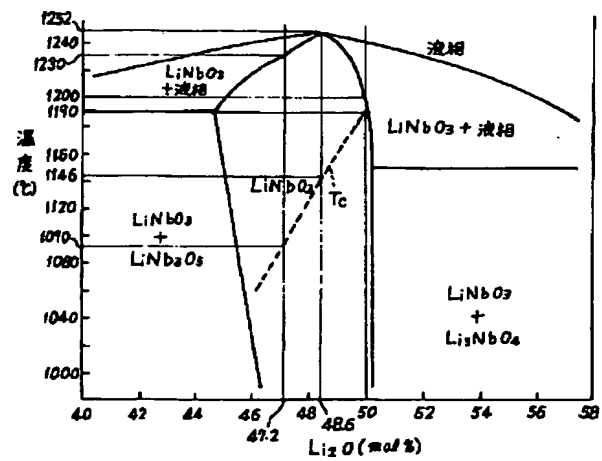
【図2】



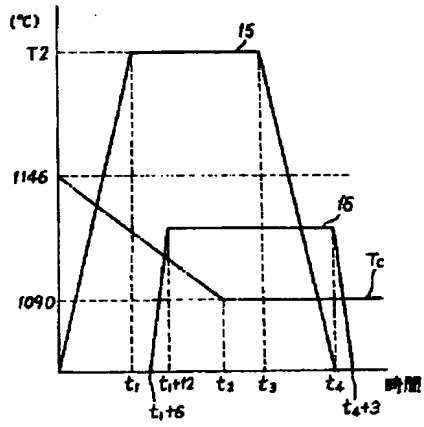
【図4】



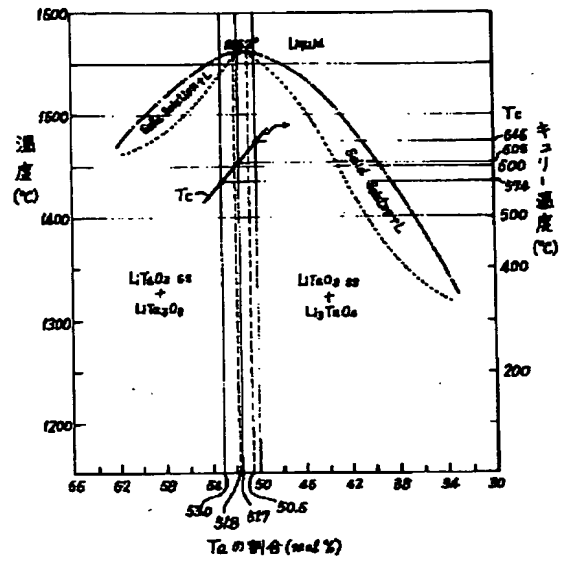
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

